

[Document Name] Submission of Publications

[Date of Submission] March 10, 2006

[Destination of Submission] Director-General of Patent Office, Esq.

[Identification of Case] Application Number: JP 2003-86895

[Address of the Submitter] skip

[Name of the Submitter] skip

[Submitted Publications]

D1: JP-A-10-4919 4/27/05 *filed on*

D2: JP-A-08-109178 ✓

D3: JP-A-06-142405 4/27/05

[Reasons for the Submission of Publications]

1. The invention described in claims 1-3 of the present application would be easily rendered by a person having the ordinary knowledge in the field to which the invention pertains, in view of publications distributed in Japan prior to the filing date of the present; therefore, these inventions should not be granted a patent right under Article 29(2) of the Patent Law. The invention described in claim 3 does not comply with the requirements stipulated in Article 36(4) and Article 36(6) of the Patent Law; therefore, the invention should not be granted a patent right.

2. According to the claims given by JP-A-2004-222719 (published August 12, 2004), the inventions of the present application are claimed as follows:

Claim 1: A process for selectively removing caffeine from a caffeine-containing catechin composition, which comprises dissolving said caffeine-containing catechin composition in a 9/1 to 1/9 by weight mixed solution of an organic solvent and water, and then bringing the resultant solution into contact with activated carbon and also acid clay or activated clay.

Claim 2: A process for preparing a green tea extract, which comprises dissolving a caffeine-containing catechin composition containing 25-90 wt.% of non-polymer catechin in terms of solid content in a 9/1 to 1/9 by weight mixed solution of an organic solvent and water, then bringing the resultant solution into contact with activated carbon and also acid clay or activated clay to selectively remove caffeine.

Claim 3: A caffeine-containing tea extract, wherein (a) a content of gallates in non-polymer catechins is from 45 to 60 wt.%, (b) a weight ratio of said non-polymer catechins to caffeine is from 8 to 40, (c) a weight ratio of said non-polymer catechins to (sucrose + glucose) is from 2 to 15, and (d) dietary fibers amount to 0.5 wt.% or less of a solid content.

3. Comparison between the present invention and the submitted publications

In re the invention pertaining to claim 1

1) The invention described in claim 1 of the present application is related to a process for selectively removing caffeine from a caffeine-containing catechin composition, which comprises dissolving said caffeine-containing catechin composition in a 9/1 to 1/9 by weight mixed solution of an organic solvent and water, and then bringing the resultant solution into contact with activated carbon and also acid clay or activated clay. Also, according to the specification of the present application, caffeine could be selectively removed without such risks that otherwise the constitutional balance of the catechin composition might detrimentally change and the color tone might worsen, in the case where the caffeine contained in its caffeine-containing composition is brought into contact with activated carbon and also acid clay or activated clay under the conditions by which the caffeine-containing composition is dissolved in the solution of an organic solvent and water mixed at a specific ratio (see item [0008]).

2) However, to efficiently produce a catechins-containing composition containing an reduced amount of caffeine is cited by D1 as one of its inventive objectives. This document also describes a process for removing the caffeine in the extract of the tea by an adsorption of the caffeine on the activated carbon after acting an activated carbon such as the carbon activated by water vapor on an extract of a tea containing the catechins and the caffeine. Examples of the methods specified in D1 include an extraction separation by solvent, a chromatographic separation and an absorptive treatment by activated carbon (e.g., carbon activated by zinc chloride and carbon activated by water vapor), using a catechins- and caffeine-containing tea extract obtained by subjecting a tea, such as black tea, oolong tea or green tea, to the extraction by water, hot water or alcohol. As such, D1 teaches the process for removing caffeine by dissolving the tea extract in organic solvent (e.g., alcohol) and then bringing the resultant solution into contact with activated carbon, although nothing is described about acid clay or activated clay.

3) Moreover, to reduce caffeine by the means that can conveniently, efficiently and safely reduce the content of caffeine contained in a tea extract is cited by D2 as an inventive objective thereof. Specifically, this document describes a process for obtaining low-caffeine tea polyphenols, characterized by dissolving or suspending tea extracts in water or a hydrous organic solvent and then bringing them into contact with a synthetic adsorbent under an alkaline condition to effect adsorption and removal of the caffeine contained in the extracts. This document also teaches a process that is performed by extracting a tea extract from tea leaves by use of a hydrous organic solvent (e.g., methanol, ethanol, ethyl acetate and acetone) for the pre-treatment and

then bringing it into contact with activated carbon, as well as a process that is performed by dissolving a tea extract in a hydrous organic solvent (e.g., 0-50% ethanol, methanol, ethyl acetate or acetone) and then bringing it into contact with a synthetic adsorbent. The invention of D2 differs from the present invention, in that its process requires an intermediate step involved in the dissolution of the tea extract in the hydrous organic solvent between the contact step with activated carbon and the absorption step, and also uses a synthetic adsorbent instead of acid clay or activated clay. However, both inventions are essentially identical to each other, in that their processes are equally required to take not only the step needed for a caffeine-containing catechin composition to dissolve in water-containing organic solvent, but also two steps related to the contact with activated carbon and another adsorbent.

4) To selectively remove caffeine from a caffeine-containing solution is cited by D3 as an inventive objective thereof, and this document describes that activated clay and acid clay are used for the contact with the caffeine-containing solution.

5) By the combination of the teachings of D1, D2 and D3, one skilled in the art would be able to easily predict the method for removing caffeine, which comprises dissolving a tea extract in water-containing organic solvent and then bringing the resultant solution into contact with activated carbon and also acid clay or activated clay. Furthermore, it would not be so difficult to combine the teachings of these documents, in view of the fact that all of these documents have the common objective aimed at removing caffeine.

6) Accordingly, the invention described in claim 1 of the present application could have been easily achieved by a person having the ordinary knowledge in the field to which the invention pertains, in view of publications distributed in Japan prior to the filing date of the present invention, and therefore, the invention should not be granted a patent right under Article 29(2) of the Patent Law.

In re the invention pertaining to claim 2

1) The invention described in claim 2 is related to a process for preparing a green tea extract, which comprises dissolving a caffeine-containing catechin composition containing 25-90 wt.% of non-polymer catechin in terms of solid content in a 9/1 to 1/9 by weight mixed solution of an organic solvent and water, then bringing the resultant solution into contact with activated carbon and also acid clay or activated clay to selectively remove caffeine.

2) Compared with the subject matter of claim 1, that of claim 2 lies in the point that a caffeine-containing catechin composition containing 25-90 wt.% of non-polymer catechin is used specifically.

3) However, use of a tea extract containing 50 wt.% of non-polymer catechin and use of a tea extract containing 30-66 wt.% of non-polymer catechin are revealed by Examples of D1 and D2, respectively. Thus the aforementioned range can be said to be generally deducible from such ranges.

4) Accordingly, the invention described in claim 2 of the present application could have been easily achieved by a person having the ordinary knowledge in the field to which the invention pertains, in view of publications distributed in Japan prior to the filing date of the present invention, and therefore, the invention should not be granted a patent right under Article 29(2) of the Patent Law.

In re the invention pertaining to claim 3

1) The invention described in claim 3 is related to a caffeine-containing tea extract, wherein (a) a content of gallates in non-polymer catechins is from 45 to 60 wt.%, (b) a weight ratio of said non-polymer catechins to caffeine is from 8 to 40, (c) a weight ratio of said non-polymer catechins to (sucrose + glucose) is from 2 to 15, and (d) dietary fibers amount to 0.5 wt.% or less of a solid content.

2) As mentioned supra, the presently claimed process for removing caffeine is easily predictable to one skilled in the art; therefore, the products obtained by such a method cannot be viewed as a composition that has never existed and such products are easily predictable to one skilled in the art, as well.

3) More specifically, although the tea extract falling into the scope of claim 3 finds its support from the data shown in Example 3, no other evidence can be found except for such a single example. The present application fails to provide sufficient data encompassing the overall range as presently claimed, notwithstanding such data are commonly required for any invention intended to identify a substance (e.g., caffeine-containing tea extract) by quantifying the function and characteristics of invention. What is more, the presently claimed overall range is allowed to enjoy its generalization or broad interpretation, even from the detailed explanation of the invention and/or the common knowledge in the relevant technological field. Such generalization and interpretation are in violation of Article 36(6)(i) of the Patent Law. Besides, Example 3 of the present application gives no experimental data related to color or stability, and the present application shows no evidence indicating that its effectiveness has been confirmed by employing the aforementioned range, either. Thus the present application cannot be said to provide enough data enabling a person skilled in the art to grasp the technological significance of invention, and thus is in violation of Article 36(4) of the Patent Law.

4) Accordingly, the invention described in claim 3 of the present application could

have been easily achieved by a person having the ordinary knowledge in the field to which the invention pertains, in view of publications distributed in Japan prior to the filing date of the present application, and therefore, the invention should not be granted a patent right under Article 29(2) of the Patent Law. In addition, the invention described in claim should not be granted a patent right because the detailed explanation of the present application does not comply with the provisions of Article 36(4) and (6) of the Patent Law.

Conclusion

As can be understood from the above, the inventions described in claims 1 and 2 should not be granted under Article 29(2) of the Patent Law. The invention described in claim 3 should not be granted because the detailed explanation of the present application does not comply with the provisions of Article 36(4) and (6) of the Patent Law, either.

【書類名】 刊行物等提出書  
【提出日】 平成18年 3月10日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003- 86895  
【提出者】  
【住所又は居所】 省略  
【氏名又は名称】 省略  
【提出する刊行物等】 刊行物1：特開平10-4919号公報 刊行物2：特開平8-109178号公報 刊行物3：特開平6-142405号公報  
【提出の理由】  
(1) 提出の根拠 本願の請求項1～3に記載の発明は、その出願前に日本国内において頒布された刊行物に基づいて、その出願前にその発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に発明することができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。 本願の請求項3に記載の発明は、発明の詳細な説明の記載が特許法第36条第4項及び第6項の規定に適合していないため特許を受けることができない（記載不備）。(2) 本願発明 本願の請求項1～3に記載の発明は、特開2004-222719号公報（公開日：平成16年8月12日）の特許請求の範囲の記載によれば、次の通りである。〔請求項1〕カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒／水の重量比が9／1～1／9の混合溶液に溶解させ、活性炭及び酸性白土又は活性白土と接触させることを特徴とする、カフェイン含有カテキン類組成物から選択的にカフェインを除去する方法。〔請求項2〕固形分中、非重合体カテキン類を25～90重量％含有するカフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒／水の重量比が9／1～1／9の混合溶液に溶解させ、活性炭及び酸性白土又は活性白土と接触させて選択的にカフェインを除去することを特徴とする緑茶抽出物の製造方法。〔請求項3〕（a）非重合体カテキン類におけるガレート体の比率が45～60重量％、（b）非重合体カテキン類／カフェインの重量比率が8～40、（c）非重合体カテキン類／（蔗糖＋ブドウ糖）の重量比率が2～15であり、（d）固形分中の食物繊維が0.5重量％以下であるカフェイン含有茶抽出物。(3) 刊行物等に記載された発明との対比・判断請求項1に係る発明▲1▼本願請求項1に記載の発明は、「カフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒／水の重量比が9／1～1／9の混合溶液に溶解させ、活性炭及び酸性白土又は活性白土と接触させることを特徴とする、カフェイン含有カテキン類組成物から選択的にカフェインを除去する方法。」に関する。また、本願明細書には、「カテキン類組成物に含まれるカフェインを、特定の割合の水と有機溶媒の混合溶液中に溶解させた状態で、活性炭と酸性白土又は活性白土とに接触させることにより、カテキン類組成を著しく変化させることなく、しかも色相を悪化させずに、選択的にカフェインを除去できる」としている（段落[0008]）。▲2▼しかし、刊行物1には、カフェイン含有量の少ないカテキン類含有物を効率よく製造することを課題の1つとして挙げており、カテキン類およびカフェインを含有する茶抽出液に水蒸気賦活炭（活性炭）を作用させ、該茶抽出液中のカフェインを水蒸気賦活炭に吸着させ除去する方法が記載されている（刊行物1：

\*\*\*

【提出の理由】

【請求項4】

）。具体的な方法としては、紅茶、ウーロン茶、緑茶等から水、温水、アルコールなどにて抽出して得られる、カテキン類とカフェインとを含有する茶抽出液から溶剤による抽出分離、クロマト分離、活性炭（例：塩化亜鉛賦活炭、水蒸気賦活活性炭）による吸着処理などの方法によることが記載されている。したがって、刊行物1にはアルコールなどの有機溶媒に茶抽出物を溶解させ、それを活性炭に接触させることによりカフェインを除去する方法が記載されている。ただし、酸性白土又は活性白土と接触させることは記載されていない。▲3▼また、刊行物2には、茶抽出物中のカフェインを簡便で効率的、且つ安全な手段で減少させることを課題としており、茶抽出物を水または含水有機溶媒中に溶解または懸濁し、これをアルカリ性条件下、合成吸着剤と接触させてカフェインを吸着除去することを特徴とする低カフェイン茶ポリフェノールの製造法が記載されている。刊行物2に記載の発明は、茶抽出物の前処理として、メタノール、エタノール、酢酸エチル及びアセトンなどの含水有機溶媒で茶葉から抽出後、活性炭などに接触させることが記載されている。また、茶抽出物を0～50%のエタノール、メタノール及びアセトンなどの含水有機溶媒に溶解させ、合成吸着剤に接触させることが記載されている（段落

【0010】

）。刊行物2に記載の発明は、活性炭の接触ともう1種の吸着剤との間に茶抽出物の含水有機溶媒への溶解が入る点及び白土の代わりに合成吸着剤が用いられている点で相違するが、カフェイン含有カテキン組成物を含水有機溶媒に溶解させ、活性炭ともう1つの吸着剤の2回処理を行う点では一致する。▲4▼刊行物3は、カフェインを含有する水溶液から選択的にカフェインを除去することを課題として、カフェイン含有水溶液を活性白土または酸性白土を接触させることが記載されている（

## 【請求項1】

）。▲5▼刊行物1～3を組み合わせることにより、茶抽出物を含水有機溶媒に溶解させ、活性炭及び酸性白土又は活性白土に接触させてカフェインを除去する方法は、当業者であれば容易に想到し得ることである。また、刊行物1～3は全て、茶抽出物からカフェインを除去することを課題としており、これらを組み合わせることに困難性は見出せない。▲6▼以上より、本願の請求項1は、その出願前に日本国内において頒布された刊行物に基づいて、その出願前にその発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に発明することができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。請求項2に係る発明▲1▼本願請求項2に記載の発明は、「固形分中、非重合体カテキン類を25～90重量%含有するカフェイン含有カテキン類組成物を、有機溶媒／水の重量比が9／1～1／9の混合溶液に溶解させ、活性炭及び酸性白土又は活性白土と接触させて選択的にカフェインを除去することを特徴とする緑茶抽出物の製造方法。」に関する。▲2▼請求項1と異なる点は、非重合体カテキン類を25～90重量%含有するカフェイン含有カテキン類組成物を用いている点である。▲3▼しかし、刊行物1の実施例ではカテキン含有率50%、刊行物2の実施例では、カテキン含有率30%～66%の緑茶抽出物を用いているので、茶抽出物の一般的なカテキン含有率と言える。▲4▼以上より、本願の請求項2は、その出願前に日本国内において頒布された刊行物に基づいて、その出願前にその発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に発明することができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。請求項3に係る発明▲1▼本願請求項2に記載の発明は、「(a) 非重合体カテキン類におけるガレート体の比率が45～60重量%、(b) 非重合体カテキン類／カフェインの重量比率が8～40、(c) 非重合体カテキン類／(蔗糖+ブドウ糖)の重量比率が2～15であり、(d) 固形分中の食物繊維が0.5重量%以下であるカフェイン含有茶抽出物。」に関する。▲2▼前述のように、本願の脱カフェイン方法は当業者が容易に想到し得るものであるから、その結果物が今までに存在しない組成のものであるはずがなく、同様に容易に想到し得るものである。▲3▼さらに言えば、請求項3に記載の茶抽出物は、実施例3に相当するが、データは1例しか示されていない。機能・特性等を数値限定することにより物（カフェイン含有茶抽出物）を特定しようとする発明において、請求項に記載された数値範囲全体にわたる十分な数の具体例が示されておらず、しかも、発明の詳細な説明の他所の記載をみても、また、出願時の技術常識に照らしても、当該具体例から請求項に記載された数値範囲全体にまで拡張ないし一般化できるとはいえないものであって、第36条第6項第1号の規定に違反するものである。また、実施例3は色や安定性などの試験がなされておらず、上記成分組成にすることによる作用効果が確認できていないから、当業者が発明の技術上の意義を理解するために必要な事項が記載されているとは言えず、特許法第36条4項の規定に違反するものである。▲4▼以上より、本願の請求項3は、その出願前に日本国内において頒布された刊行物に基づいて、その出願前にその発明の属する技術分野



における 通常の知識を有する者が容易に発明することができたものであるから、特許法第29条第2項の規定により特許を受けることができない。また、本願の請求項3に記載の発明は、発明の詳細な説明の記載が特許法第36条第4項及び第6項の規定に適合していないため特許を受けることができない（記載不備）。

（5）結語 以上から、本願の請求項1及び2に係る発明は、特許法第29条第2項の規定によりまた、本願の請求項3に記載の発明は、発明の詳細な説明の記載が特許法第36条第4項及び第6項の規定に適合していないため特許を受けることができない。

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All			Format
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected Free

1. ☐ 1/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2006 The Thomson Corp. All rts. reserv.

010766855

WPI Acc No: 1996-263809/199627

XRAM Acc No: C96-083728

Prepn. of low caffeine tea polyphenol with antibacterial action, etc. - comprises e.g. dissolving tea extract in water and contacting soln. with synthetic adsorbent to remove caffeine, used in foods, medicines and agrochemicals

Patent Assignee: MITSUI NORIN KK (MITS-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 8109178	A	19960430	JP 94270211	A	19941011	199627 B
JP 3281733	B2	20020513	JP 94270211	A	19941011	200234

Priority Applications (No Type Date): JP 94270211 A 19941011

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 8109178	A		5	C07D-311/62	
JP 3281733	B2		5	C07D-311/62	Previous Publ. patent JP 8109178

Abstract (Basic): JP 8109178 A

Prepn. of low caffeine tea polyphenol comprises dissolving or suspending tea extract in water or organic solvent contg. water, and contacting the soln. or suspension with synthetic adsorbent under alkaline conditions to remove the caffeine.

The tea extract is pref. hot water extract of organic solvent extract of tea, or their treated substances with organic solvents, membrane, or resin or adsorbent. The base of the synthetic adsorbent is styrene, styrene divinylbenzene, acrylic, methacrylic, acrylate, amide, dextran, cellulose or polyvinyl. The alkaline condition is pH 7-14.

USE/ADVANTAGE - Tea polyphenol has anti-oxidation action, antibacterial and bacteriostatic action, antitoxic effect, cholesterol, blood pressure, and blood sugar elevation inhibitory action, and is useful in foods, medicines and agrochemicals. The prepn. is simple and safe to give tea polyphenol contg. less caffeine.

In an example, green tea extract (10 g, caffeine content 7 %, catechin content 30 %) was dissolved in water (20 ml) and passed through a glass column (40 mm I., 300 mm height) of synthetic resin 'SP-207' (300 ml). Through it, buffer (pH 10, 1500 ml) was passed (SV=2), and the tea polyphenol fraction was recovered. The fraction was desalted and conc. to give power (2.9 g). The caffeine content was 0.2 % and the catechin content was 64 % by HPLC.

Dwg. 0/0

Title Terms: PREPARATION; LOW; CAFFEINE; TEA; POLYPHENOL; ANTIBACTERIAL; ACTION; COMPRISE; DISSOLVE; TEA; EXTRACT; WATER; CONTACT; SOLUTION; SYNTHETIC; ADSORB; REMOVE; CAFFEINE; FOOD; MEDICINE; AGROCHEMICAL

Derwent Class: A96; B04; C03; D13

International Patent Class (Main): C07D-311/62

International Patent Class (Additional): B01J-020/24; B01J-020/26;

C07B-063/00

File Segment: CPI

---

<input checked="" type="checkbox"/> Select All	<input type="checkbox"/> Display Selected	Format
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections	<input type="checkbox"/> Print/Save Selected	Free
<input type="checkbox"/> Send Results		

© 2006 Dialog, a Thomson business

【物件名】

刊行物 2

【添付書類】



018

刊行物 2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-109178

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int. Cl.

識別記号

F I

C07D311/62

B01J 20/24

20/26

C07B 63/00

C

G

F 7419-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全5頁)

(21) 出願番号

特願平6-270211

(22) 出願日

平成6年(1994)10月11日

(71) 出願人

591039137

三井農林株式会社

東京都中央区日本橋蛸町3丁目1番20号

(72) 発明者

瀬戸 龍太

静岡県藤枝市藤枝2-1-17 三井農林株式会社食品総合研究所内

(72) 発明者

原 征彦

静岡県藤枝市藤枝2-1-17 三井農林株式会社食品総合研究所内

(74) 代理人

弁理士 久保田 藤郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 低カフェイン茶ポリフェノールの製造法

(57) 【要約】

【構成】 茶抽出物を水または含水有機溶媒中に溶解または懸濁し、これをアルカリ性条件下、合成吸着剤と接触させてカフェインを吸着除去することを特徴とする低カフェイン茶ポリフェノールの製造法。

【効果】 本発明によれば、簡便、且つ安全な方法でカフェイン含有量の少ない茶ポリフェノールを効率よく製造することができる。

(2)

特開平8-109178

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 茶抽出物を水または含水性有機溶媒中に溶解または懸濁し、これをアルカリ性条件下、合成吸着剤と接触させてカフェインを吸着除去することを特徴とする低カフェイン茶ポリフェノールの製造法。

【請求項2】 茶抽出物が茶の熱水抽出物、有機溶媒抽出物あるいはこれら抽出物の有機溶媒処理物、膜処理物または樹脂や吸着剤による処理物のいずれかである請求項1記載の茶ポリフェノールの製造法。

【請求項3】 合成吸着剤の母体がステレン系、ステレンジビニルベンゼン系、アクリル系、メタクリル系、アクリル酸エステル系、アミド系、デキストラン系、セルロース系及びポリビニル系のいずれかである請求項1記載の茶ポリフェノールの製造法。

【請求項4】 アルカリ性条件がpH7～14である請求項1記載の茶ポリフェノールの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は茶ポリフェノールの製造法に関し、詳しくは低カフェイン茶ポリフェノールの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 茶ポリフェノールは抗酸化作用（特開昭59-219384号公報、特開平1-268683号公報）、抗菌・静菌作用（特開平2-276562号公報、特開平3-246227号公報）、抗毒素効果（特開平2-304079号公報、特開平2-306915号公報）などのほか、生体機能を調節する作用としてコンステロール上昇抑制作用（特開昭60-156614号公報）、血圧上昇抑制作用（特開昭63-214183号公報）、血糖上昇抑制作用（特開平4-253918号公報）を有しており、食品をはじめ医薬農薬等の各種分野で利用が期待されている。

【0003】 茶ポリフェノールは種々の方法で製造されており、一般的には茶葉から熱水や有機溶媒で抽出されることが多く、この場合茶抽出物の中に多量のカフェインが含まれてしまうことが避けられない。カフェインは中枢神経興奮作用、強心作用、利尿作用等の生理活性を有しており、頭痛、感冒等の医薬品に汎用されている。ところが、摂取量や個人差によってはカフェインのもつ強い生理活性作用により、めまい、不眠、心悸亢進、悪心等が起こり、カフェイン過敏症の人々にとっては飲食物中のカフェイン含有量が重大な問題となる。また、カフェインには上記急性中毒症のほか、動脈硬化や心筋梗塞の原因となる血中コレステロール上昇作用があるとの疑いもあり、現在研究が行われている（加藤、吉田(1981). Nutr. Rep. Inter., 23:825.）。加えて、カフェイン摂取によりカルシウム分の体外排泄量が増加し、カルシウム尿症になるとの報告もある（Heaney, R. P. and Recks 50

r, R. R. (1982). J. Lab. Clin. Med., 99:46）。このような理由から茶抽出物に於いてもカフェイン含有量の少ないものが望まれている。

【0004】 従来より行われているカフェイン除去の代表的な方法には、塩素系溶媒により抽出除去する方法（特公平2-22755号公報、特公平2-12474号公報）、超臨界二酸化炭素により抽出除去する方法（特開昭48-4692号公報、特開平1-289448号公報）、活性炭等により吸着除去する方法（特公平1-45345号公報）、酸水溶液により抽出除去する方法（特願平5-344744）などがある。

【0005】 しかしながら、これらの方法のうち塩素系溶媒を用いる方法は、含塩素溶媒を使用する点で安全上及び残留性の問題がある上、環境上も好ましくなく、超臨界二酸化炭素により抽出除去する方法は、大規模な設備を要するため、イニシャルコストが高く、且つ生産性が低いという問題がある。活性炭等により吸着除去する方法は、除去すべきカフェインとともに茶ポリフェノールも吸着され、茶ポリフェノールの損失が大きいという欠点がある。また、酸水溶液により抽出除去する方法は、酢酸エチル等の有機溶媒を必要とする上、茶ポリフェノールの回収率が低いという問題がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、茶抽出物中のカフェインを簡便で効率的、且つ安全な手段で減少させる方法を見出し、本発明を完成した。

【0007】 すなわち、本発明は茶抽出物を水または含水性有機溶媒中に溶解または懸濁し、これをアルカリ性条件下、合成吸着剤と接触させてカフェインを吸着除去することを特徴とする低カフェイン茶ポリフェノールの製造法に関する。

【0008】 本発明の対象とされる茶とは発酵、不発酵の別を問わず、緑茶、紅茶、ウーロン茶、プアール茶等の茶を示し、その種別を問わない。また、これから抽出して得た茶抽出物とは、例えば常法による茶の熱水抽出物、有機溶媒抽出物のほか、これら抽出物の各種有機溶媒処理物、膜処理物、樹脂や吸着剤による処理物等がある。これら抽出物中のカフェイン含有量は通常、5～15%程度である。ここで、茶の熱水抽出とは、茶葉重量に対し数倍量の熱水や沸騰水を用いて茶葉を浸漬、抽出する方法であり、有機溶媒抽出とは、茶葉重量に対し数倍量の有機溶媒、例えばアセトニトリル、メタノール、エタノール、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の茶ポリフェノール可溶性有機溶媒若しくはこれらの含水溶媒や混合溶媒を用いて茶葉を浸漬、抽出する方法である。

【0009】 また、有機溶媒処理物とは、上記熱水抽出物や有機溶媒抽出物を、さらに前記の如き有機溶媒で再

(3)

特開平8-109178

3

抽出したものや、クロコホルム、ジクロロメタン、ヘキサン等の有機溶媒で茶ポリフェノール以外の成分を抽出、除去したものを言い、膜処理物とは、熱水抽出物や有機溶媒抽出物を膜濾過したり、透析処理したものを言う。樹脂や吸着剤による処理物とは、上記熱水抽出物や有機溶媒抽出物を合成吸着剤や活性炭等に接触させて茶ポリフェノールを吸着させるか、茶ポリフェノール以外の成分を吸着除去したものである。

【0010】本発明では上記茶抽出物を水またはエタノール、メタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の茶ポリフェノール可溶性含有有機溶媒またはそれらの混合溶媒に溶解または懸濁したのち、これをアルカリ性とし、合成吸着剤と接触させる。ここでいう含有有機溶媒はその種類を問わないが、エタノール、メタノールが好ましく、特にエタノールが好ましい。また、有機溶媒の濃度は0~50% (V/V) が好ましく、0~30% (V/V) が好適である。合成吸着剤と

しては、その母体がスチレン系、例えばXAD-16 (ローム・アンド・ハース社製)、スチレンジビニルベンゼン系、例えばSEPABEADS HP21 (三菱化成(株)製)、アクリル系、例えばDIAION WK20 (三菱化成(株)製)、メタクリル系、例えばSEPABEADS HP2MG (三菱化成(株)製)、アクリル酸エステル系、例えばXAD-7 (ローム・アンド・ハース社製)、アミド系、例えばXAD-11 (ローム・アンド・ハース社製)、デキストラン系、例えばSEPHADEX LH-20 (ファルマシア社製)、セルロース系、例えばINDION DS-3 (フェニックスケミカルズ社製)、ポリビニル系、例えばSEPABEADS FP-HG (三菱化成(株)製)等が使用でき、その種類を問わない。アルカリ度についてはpH7~14で有効であるが、pH9~11が至適である。接触方法は、パッチ式、カラム式等いかなる方法でもよい。

【0011】この処理によって、カフェイン含有量の少ない茶ポリフェノール溶液が得られる。即ち、該茶ポリフェノール溶液中のカフェイン含有量は固形分の0.1~1.0%程度である。カフェイン含有量の少ない茶ポリフェノール溶液は、そのままあるいは酸による中和後、または常法により脱塩濃縮乾燥して用いられる。また、これを更に高純度の茶ポリフェノールを製造するための原料として利用することもできる。

【0012】本発明の低カフェイン含有茶ポリフェノールは、カフェインを殆ど含有していないために、前述したカフェインのもつマイナス効果を懸念することなく、ポリフェノール類本来の作用、例えばコレステロール上昇抑制作用、生体内抗酸化作用などの生理活性機能をもたせた健康増進食品、健康維持食品、健康回復食品などとして有利に利用できる。

【0013】本発明の低カフェイン含有茶ポリフェノール

4

の利用分野を列挙すれば、調味料、和菓子、洋菓子、氷菓子、シロップ類、果実加工品、野菜加工品、漬物類、畜肉製品、魚肉製品、珍味類、缶・ビン詰類、酒類、清涼飲料、即席飲食物などの食品類、タバコ、練り歯磨き、口紅、リップクリーム、内服薬、トローチ、肝油ドロップ、口中清涼剤、口中香錠、うがい薬など各種固形状、ペースト状、液状の嗜好品、化粧品、医薬品などである。

【0014】

10 【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらにより何等制限されるものではない。

実施例1

緑茶抽出物10g (カフェイン含有率7%、カテキン含有率30%) を水20mlに溶解し、ガラスカラム(40mm I. D. ×300mm) に充填した合成吸着剤SP-207 (三菱化成(株)製) 300mlに通液した。これにpH10の緩衝液1500mlを通液し(SV=2)、溶離した茶ポリフェノール画分を回収した。これを脱塩濃縮乾燥し、粉末2.9gを得た。

20 【0015】上記により得られたサンプルを高速度液体クロマトグラフにより分析した結果、カフェイン含有率0.2%、カテキン含有率64%であった。なお、分析条件を以下に示す。また、図1に脱カフェイン処理前と処理後のサンプルのクロマトグラムを示す。

【0016】高速液体クロマトグラフ分析条件

カラム：養生堂カプセルパック AG-120 S-5 ODS4.6mm I. D. ×250mm

溶離液：アセトリニル：酢酸エチル：0.05%リン酸水=12:2:86

30 流速：1ml/分

検出器：紫外外部検出器 280nm

温度：40℃

【0017】実施例2

緑茶抽出物20g (カフェイン含有率7%、カテキン含有率30%) を水100mlに溶解し、ガラスカラム(40mm I. D. ×300mm) に充填した合成吸着剤HP-20 (三菱化成(株)製) 300mlに通液した。これにpH11の緩衝液とエタノールが4:1 (V/V) となるよう調製した液1500mlを通液し(SV=2)、溶離した茶ポリフェノール画分を回収した。これに脱塩濃縮乾燥し、粉末8.3gを得た。このようにして得られたサンプルを実施例1と同様の方法で分析した結果、カフェイン含有率0.6%、カテキン含有率58%であった。また、図2に脱カフェイン処理前と処理後のサンプルのクロマトグラムを示す。

【0018】実施例3

緑茶の酢酸エチル抽出物15g (カフェイン含有率11%、カテキン含有率86%) を20%エタノール30mlに溶解し、ガラスカラム(40mm I. D. ×300

50

(4)

特開平8-109178

5

6

mm) に充填した合成吸着剤HP-2MG (三菱化成(株) 製) 300ml に通液した。これを実施例2と同様の溶媒で溶出し、粉末11.6gを得た。このようにして得られたサンプルを実施例1と同様の方法で分析した結果、カフェイン含率0.7%、カテキン含率73%であった。また、図3に脱カフェイン処理前と処理後のサンプルのクロマトグラムを示す。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、簡便、且つ安全な方法でカフェイン含有量の少ない茶ポリフェノールを効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1の分析結果であり、上段は脱カフェイン処理前のサンプルのクロマトグラムを示し、下段は処理後のサンプルのクロマトグラムを示す。

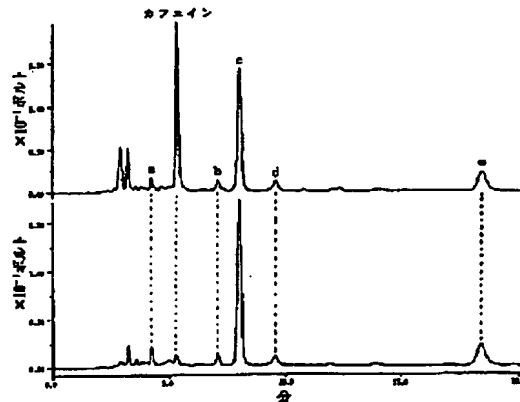
【図2】 実施例2の分析結果であり、上段は脱カフェイン処理前のサンプルのクロマトグラムを示し、下段は処理後のサンプルのクロマトグラムを示す。

【図3】 実施例3の分析結果であり、上段は脱カフェイン処理前のサンプルのクロマトグラムを示し、下段は処理後のサンプルのクロマトグラムを示す。

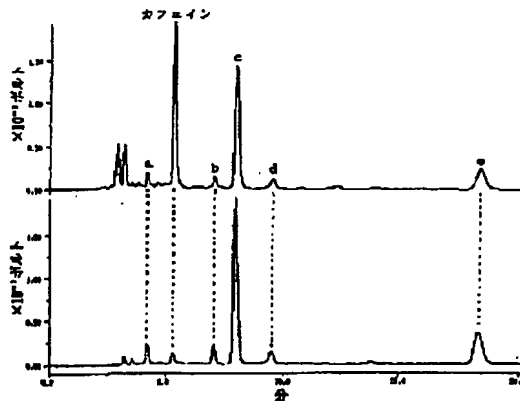
【符号の説明】

ピーク a、b、c、d 及び e はいずれも茶カテキンを示す。

【図1】



【図2】



(5)

特開平8-109178

【図3】

